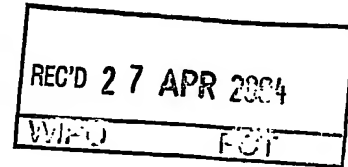


EP04/003898



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 17 398.6

**Anmeldetag:** 15. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

**IPC:** C 08 F 4/10

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1  
Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

#### Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, ein Verfahren zu deren Herstellung, und deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen.

10

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren sind seit langem bekannt. Diese Systeme werden insbesondere zur Polymerisation von  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-enen verwendet und enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder Aluminiumalkyle, sowie ein geeignetes Trägermaterial. Die Herstellung der Ziegler-Natta Katalysatoren geschieht üblicherweise in zwei Schritten. Zuerst wird die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt. Anschließend wird diese mit dem Cokatalysator umgesetzt. Mit Hilfe der so erhaltenen Katalysatoren wird anschließend die Polymerisation durchgeführt.

20

Bei Verwendung von oxidischen Trägermaterialien wird meist zuerst eine Magnesiumverbindung auf dem Träger aufgebracht und in einem späteren Schritt die Titankomponente zugegeben. Ein derartiges Herstellverfahren ist beispielsweise in der EP-A-594915 offenbart.

25

Nur wenige Verfahren sind beschrieben in denen zuerst die Titankomponente und anschliessend die Magnesiumverbindung zugegeben wird.

30

In der WO 99/46306 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren offenbart, worin ein Kieselgel silyliert, anschliessend mit einer Titanverbindung kontaktiert wird und das so erhaltene Zwischenprodukt mit einem Alkylmagnesiumalkoxid umgesetzt wird.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren ist in der EP-A-027733 offenbart, worin ein oxidisches Trägermaterial mit einer Titanverbindung kontaktiert wird, das so erhaltene Zwischenprodukt mit einer Alkylmagnesiumverbindung umgesetzt wird und anschliessend ein Reagenz ausgewählt aus der Gruppe Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Wasser, Essigsäure, Alkohole, Carbonsäure, Phosphorpentachlorid, Silicontetrachlorid, Acetylen oder Gemische davon zugegeben wird.

35

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, einen Ziegler-Katalysator zu entwickeln, der eine hohe Produktivität zeigt und ein gutes Comonomereinbauverhalten zeigt. Das Comonomereinbauverhalten von verschiedenen Katalysatorsystemen zeigt sich bei gleichem Verhältnis von Ethylen zu Comonomer im Reaktor durch die Bildung von Copolymeren mit einer niedrigeren Dichte. Des weiteren sollten die entstehenden Copolymere vor allem im Bereich niedriger Dichten einen geringen Gehalt an extrahierbaren Anteilen aufweisen. Üblicherweise zeigen Co-

40

polymere, welche mittel eines Ziegler-Katalysators hergestellt sind vor allem bei Dichten im Bereich von 0,91 bis 0,93 g/cm<sup>3</sup> noch recht hohe Anteile an extrahierbaren, d.h. niedermolekularen Anteilen.

- 5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte enthält:

- A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und
- 10 B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1-2-n}$ ,  
worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und n gleich 1 oder 2 ist und
- 15 C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz der Formel  $R^Y_s-E-Y_{4-s}$ , worin  $R^Y$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alky, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeutet, E Kohlenstoff oder Silicium, Y Fluor, Chlor, Brom oder Jod und s gleich 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E Kohlenstoff ist und s gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E gleich Silicium ist.
- 20
- 25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellbar durch das erfindungsgemäße Verfahren, vopolymerisierte Katalysatorsysteme und ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator durchgeführt wird.

30

Als anorganisches Metalloxid wird z.B. Silicagel, Aluminiumoxid, Hydrotalcit, mesoporöse Materialien und Aluminosilikat und insbesondere Silicagel verwendet.

35

Das anorganische Metalloxid kann vor der Umsetzung in Schritt A) auch schon partiell oder ganz modifiziert werden. Das Trägermaterial kann z.B. unter oxidierenden oder nicht-oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 100 bis 1000°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Fluorierungsmitteln, wie beispielsweise Ammoniumhexafluorosilikat, behandelt werden. So kann unter anderem der Wasser- und/oder OH-Gruppengehalt variiert werden. Bevorzugt wird das Träger-

40

material vor seiner Verwendung im erfindungsgemässen Verfahren im Vakuum 1 bis 10 Stunden bei 100 bis 800°C, bevorzugt bei 150 bis 650°C getrocknet. Wenn das anorganische Metalloxid Silica ist, so wird dieses vor Schritt A) nicht mit einem Organosilan umgesetzt. Entsprechende Organosilane sind in der US 4,374,753 beschrieben. Insbesondere werden keine Organosilane der Formel  $(R_3Si)_2NH$  oder  $R_nSiX_m$  verwendet, worin m und n 1, 2 oder 3 bedeuten, die Summe von  $n+m = 4$  ist, X eine Gruppe ist, welche mit den OH-Gruppen des Silica reagieren kann und R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe ist, welche nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Einheiten besteht.

10 In der Regel besitzt das anorganische Metalloxid einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200  $\mu m$ , bevorzugt von 10 bis 100  $\mu m$ , und besonders bevorzugt von 20 bis 70  $\mu m$ , ein mittleres durchschnittliches Porenvolumen von 0,1 bis 10 ml/g, insbesondere von 0,8 bis 4,0 ml/g und besonders bevorzugt von 0,8 bis 2,5 ml/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000  $m^2/g$ , insbesondere von 50 bis 900  $m^2/g$ , insbesondere von 100 bis 600  $m^2/g$ . Das anorganische Metalloxid kann sphärisch oder granulär sein und ist bevorzugt sphärisch.

Die spezifische Oberfläche und das mittlere Porenvolumen werden durch Stickstoff-Adsorption gemäss der BET Methode, wie z.B. in S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller im Journal of the American Chemical Society, 60, (1939), Seite 209-319 beschrieben, bestimmt.

20 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird als anorganisches Metalloxid sprühgetrocknetes Silicagel eingesetzt. Im allgemeinen weisen die Primärpartikel des sprühgetrockneten Silicagels einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 10  $\mu m$ , insbesondere von 1 bis 5  $\mu m$  auf. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Silicagelpartikel, welche durch Mahlung, gegebenenfalls nach entsprechender Siebung, aus einem  $SiO_2$ -Hydrogel erhalten werden. Durch Sprühtrocknung der mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermaischten Primärpartikel kann dann das sprühgetrocknete Silicagel dargestellt werden. Ein solches Silicagel ist aber auch im Handel erhältlich. Das so erhältliche sprühgetrocknete Silicagel ist u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren

25 Durchmesser von 1 bis 10  $\mu m$ , insbesondere von 1 bis 5  $\mu m$  aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 %, insbesondere im Bereich von 5 bis 15 % liegt. Diese Hohlräume bzw. Kanäle wirken sich zumeist positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Cokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus.

35 Das anorganische Metalloxid wird in Schritt A) zuerst mit einer tetravalente Titanverbindungen umgesetzt. Dazu werden im allgemeinen Verbindungen des vierwertigen Titans der Formel  $(R^3O)_tX^2_{4-t}Ti$  eingesetzt, wobei der Rest  $R^3$  die gleiche Bedeutung wie für R und  $X^2$  die gleiche Bedeutung wie für X weiter oben definiert besitzt und t eine Zahl von 0 bis 4 ist. Geeignet sind z.B. Tetraalkoxytitan (t gleich 4) wie Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetrapropoxytitan, Te-

40

traisopropoxytitan, Tetrabutoxytitan oder Titan(IV)-(2-ethylhexylat), Trialkoxytitanhalogenide (t gleich 3 und  $X^2$  gleich Halogenid) wie z.B. Titanchloridtriisopropylat und Titan-tetrahalogenide (t gleich 0,  $X^2$  gleich Halogen). Bevorzugt sind Titanverbindungen mit  $X^2$  gleich Chlor oder Brom, von denen Chlor besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt wird Titan-tetrachlorid verwendet.

Schritt A) kann in jedem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die Titanverbindung löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dodekan, einem Benzol oder einem  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol.

Meist wird das anorganische Metalloxid im aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff aufgeschlämmt und dazu die Titanverbindung zugegeben. Die Titanverbindung kann dabei als Reinsubstanz oder aber gelöst in einem aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff, bevorzugt Pentan, Hexan, Heptan, oder Toluol zugegeben werden. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Lösung der metallorganischen Verbindung zum trockenen anorganischen Metalloxid zuzugeben. Bevorzugt wird die Titanverbindung mit dem Lösungsmittel vermischt und anschliessend zu dem suspendierten anorganischen Metalloxid zuzugeben. Bevorzugt ist die Titanverbindung im Lösungsmittel löslich. Reaktionsschritt A) kann bei Temperaturen von 0 bis  $150^\circ\text{C}$ , bevorzugt von 20 bis  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.

Die Menge an eingesetzter Titanverbindung wird üblicherweise so gewählt, dass sie in einem Bereich von 0,1 bis 20, bevorzugt von 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 mmol/g anorganisches Metalloxid liegt.

Es ist auch möglich nur einen Teil der Titanverbindung 50 bis 99 Gew.-% der Gesamtmenge an zu verwendender Titanverbindung in Schritt A) zuzugeben und die restliche in einem oder mehreren der weiteren Schritte zuzugeben. Bevorzugt wird die metallorganische Verbindung in ihrer Gesamtmenge in Schritt A) eingesetzt.

In Schritt B) wird die aus Schritt A) erhaltene Zwischenstufe, meist ohne Aufarbeitung oder Isolation, mit der Magnesiumverbindung  $\text{MgR}^1_n\text{X}^1_{2-n}$ , worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $\text{R}^X$ ,  $\text{NR}^X_2$ ,  $\text{OR}^X$ ,  $\text{SR}^X$ ,  $\text{SO}_3\text{R}^X$  oder  $\text{OC(O)R}^X$ , und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^X$  unabhängig voneinander ein  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alkenyl, ein Aryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$ -Aryl bedeuten und n gleich 1 bis 2 ist, umgesetzt. Als Magnesiumverbindung  $\text{MgR}^1_n\text{X}^1_{2-n}$  gelten auch Gemische der individuellen Magnesiumverbindung  $\text{MgR}^1_n\text{X}^1_{2-n}$ .

$X^1$  hat die gleiche Bedeutung wie weiter oben für X definiert. Bevorzugt ist  $X^1$  Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Acetat.

5  $R^1$  und  $R^X$  haben die gleiche Bedeutung wie weiter oben für R aufgeführt. Insbesondere ist  $R^1$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, Phenyl oder 1-Naphthyl.

10 Als Magnesiumverbindungen kommen insbesondere Magnesiumalkylhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyalkylverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdi-( $C_1$ - $C_{20}$ -alkyl)-Verbindungen und insbesondere Magnesiumdi-( $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Magnesiumverbindung  $MgR^1_2$  verwendet, wie z.B. Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Dibenzylmagnesium, (Butyl)(Ethyl)magnesium oder (Butyl)(Octyl)magnesium. Diese zeichnen sich unter anderem wegen ihrer guten Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln aus. Besonders bevorzugt sind (n-Butyl)-(Ethyl)magnesium und (Butyl)(Octyl)magnesium. In gemischten Verbindungen wie z.B. (Butyl)(Octyl)magnesium können die Reste  $R^1$  dabei in verschiedenen Verhältnissen zueinander  
20 vorliegen, so wird z.B. bevorzugt  $(Butyl)_{1,5}(Octyl)_{0,5}$ magnesium verwendet.

Als Lösungsmittel für Schritt B) sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die Magnesiumverbindung löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Isooktan, Nonan, Dodekan, Cyclohexan, Benzol oder  
25 einem  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Heptan.

Meist wird die aus Schritt A) erhaltene Zwischenstufe im aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoff aufgeschlämmt und dazu die Magnesiumverbindung zugegeben. Die Magnesiumverbindung kann dabei als Reinsubstanz oder aber bevorzugt gelöst in einem aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan oder Toluol zugegeben werden. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Lösung der Magnesiumverbindung zu der aus Schritt A) erhaltene Zwischenstufe zuzugeben. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und besonders bevorzugt von 40 bis 100°C  
35 durchgeführt.

Die Magnesiumverbindung wird üblicherweise in einem Bereich von 0,1 bis 20, bevorzugt von 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 mmol/g pro g anorganisches Metalloxid eingesetzt. Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetzter Titanverbindung zu eingesetzter  
40

Magnesiumverbindung verwendet, welches im Bereich von 10:1 bis 1:20, bevorzugt von 1:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt von 1:1,1 bis 1:2 liegt.

- 5 Die aus Reaktionsschritt B) erhaltene Zwischenstufe wird, bevorzugt ohne Zwischenisolierung, in Schritt C) mit dem Halogenierungsreagenz umgesetzt.

- 10 Als Halogenierungsreagenz kommen Verbindungen der Formel  $R^Y_s-E-Y_{4-s}$  in Frage, worin  $R^Y$  beispielsweise Wasserstoff oder ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, wobei die Reste  $R^Y$  auch durch Chlor oder Brom substituiert sein können, Y Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor und s 0, 1, 2 oder 3 bedeutet. Geeignet sind Verbindungen wie z.B. Siliconalkylhalogenide wie z.B. Trichlormethylsilan, Dichloldimethylsilan oder Trimethylchlorsilan und
- 15 Alkyl- und Arylhalogenverbindungen. Bevorzugt ist Y gleich Chlor. Besonders bevorzugte Halogenierungsreagenzien sind Alkylhalogenverbindungen der Formel  $R^Y_s-C-Y_{4-s}$ , worin  $R^Y$  Wasserstoff oder ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, wobei die Reste  $R^Y$  auch durch Chlor oder Brom substituiert sein können, Y Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor und s 0, 1, 2 oder 3 bedeutet. Bevorzugte Halogenierungsreagenzien sind Alkylhalogenverbindungen der Formel  $R^Y_s-C-Cl_{4-s}$ , wie Methylchlorid, Ethylchlorid, n-Propylchlorid, n-Butylchlorid, tert-Butylchlorid, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Ganz besonders bevorzugt
- 20 sind hierbei Alkylhalogenidverbindungen der Formel  $R^Y-C-Cl_3$  wobei  $R^Y$  bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl oder n-Hexyl ist. Sie ergeben Katalysatoren mit besonders hohen Produktivitäten. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei Chloroform.

- 30 Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit dem Halogenierungsreagenz eignen sich prinzipiell die gleichen wie für Schritt A). Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, bevorzugt von 20 bis 150°C und besonders bevorzugt von 30 bis 100°C durchgeführt.

- 35 Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetztem Halogenierungsreagenz zu eingesetzter Magnesiumverbindung verwendet, welches im Bereich von 4:1 bis 0,05:1, bevorzugt von 3:1 bis 0,5:1 und besonders bevorzugt von 2:1 bis 1:1 liegt. Die Magnesiumverbindung kann dadurch teilweise oder vollständig halogeniert werden. Bevorzugt wird die Magnesiumverbindung vollständig halogeniert.

- Der aus Schritt C) erhaltene Katalysator kann optional mit weiteren Reagenzien umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Alkohol der Formel  $R^2-OH$ , worin  $R^2$  ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6-C_{18}$ -Aryl bedeutet und/oder einer Donorverbindung und/oder einer metallorganischen Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems.

Der aus Schritt C) erhaltene Katalysator oder dessen Umsetzungsprodukt mit anderen Reagenzien kann weiterhin mit einer oder mehreren, bevorzugt einer Donorverbindung umgesetzt werden.

- 10 Geeignete Donorverbindungen besitzen mindestens ein Atom der Gruppen 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt wird eine Donorverbindung welche mindestens ein Stickstoffatom enthält, bevorzugt ein Stickstoffatom enthält, verwendet, beispielsweise
- 15 se mono- oder polyfunktionelle Carbonsäureamide, Aminosäuren, Harnstoffe, Imine oder Amine. Bevorzugt wird eine Stickstoff enthaltende Verbindung oder Gemische von mehreren, Stickstoff enthaltenden Verbindungen verwendet. Bevorzugt werden Amine der Formel  $NR^4_2R^5$ , worin  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl,
- 20 iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl,
- 25 o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch  $R^4$  und  $R^5$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die
- 30 organischen Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können oder für  $SiR^6_3$ .  $R^4$  kann ausserdem zusätzlich Wasserstoff bedeuten. Bevorzugt sind Amine bei denen ein  $R^4$  Wasserstoff bedeutet. Als Si-organische Reste  $SiR^6_3$  kommen für  $R^6$  die gleichen Reste, wie oben für  $R^5$  näher ausgeführt in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^6$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Beispiele für geeignete Si-organische
- 35 Reste sind Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Aminen der Formel  $HN(SiR^6_3)_2$  verwendet und insbesondere solche in denen  $R^6$  ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl
- 40 oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan,



Cyclononan oder Cyclododekan. Ganz besonders bevorzugt ist Hexammethyldisilazan. Weitere bevorzugte Donoren sind Carbonsäureester, insbesondere Essigsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäuren-propylester oder Essigsäureisopropylester.

- 5 Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit der Donorverbindung sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Dodekan, einem Benzol oder einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol. Bevorzugt ist die Donorverbindung im Lösungsmittel löslich. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 0 bis 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 70°C durchgeführt.

- 15 Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetzter Titanverbindung zu eingesetzter Donorverbindung, wenn eine solche Donorverbindung in der Rezeptur verwendet wird, im Bereich von 1:100 bis 1:0,05, bevorzugt von 1:10 bis 1:0,1 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:0,4 verwendet.

- 20 Der aus Schritt C) erhaltene Katalysator oder eine schon weiter modifizierte Variante davon kann optional mit weiteren Reagenzien umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Alkohol der Formel R<sup>2</sup>-OH, worin R<sup>2</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-Aryl bedeutet und/oder einer metallorganischen Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems.

- 25 Geeignete Alkohole sind z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 2,2-Dimethylethanol oder 2,2-Dimethylpropanol, insbesondere Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol oder 2-Ethylhexanol.

- 30 Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit Alkohol sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 60 bis 100°C durchgeführt.

- 35 Das molare Verhältnis von eingesetztem Alkohol zu eingesetzter Magnesiumverbindung liegt, wenn ein Alkohol in der Rezeptur verwendet wird, üblicherweise in einem Bereich von 0,01:1 bis 20:1, bevorzugt von 0,05:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt von 0,1:1 bis 1:1.

- 40 Des weiteren kann der aus Schritt C) erhaltene Katalysator oder dessen Umsetzungsprodukt mit anderen Reagenzien auch mit einer metallorganischen Verbindung MR<sub>m</sub>X<sub>3-m</sub> eines Metalles der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente kontaktiert werden, worin X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, NR<sup>X</sup><sub>2</sub>, OR<sup>X</sup>, SR<sup>X</sup>, SO<sub>3</sub>R<sup>X</sup> oder OC(O)R<sup>X</sup>, und R und R<sup>X</sup> unabhängig voneinander ein C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-

Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6-C_{18}$ -Aryl bedeuten, M ein Metall der Gruppe 3 des Periodensystems, bevorzugt B, Al oder Ga und besonders bevorzugt Al ist und m gleich 1, 2 oder 3 ist.

- 5 R ist unabhängig voneinander ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, ein  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern  
10 oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, oder ein  $C_6-C_{18}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, 2-Biphenyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl  
15 und wobei gegebenenfalls auch zwei R zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können.

20

- X ist unabhängig voneinander ein Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, Amid  $NR^X_2$ , Alkoholat  $OR^X$ , Thiolat  $SR^X$ , Sulfonat  $SO_3R^X$  oder Carboxylat  $OC(O)R^X$  ist, worin  $R^X$  die gleiche Bedeutung wie R hat. Als  $NR^X_2$  kann beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Diisopropylamino, als  $OR^X$  Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy, Hexoxy, oder 2-Ethylhexoxy, als  $SO_3R^X$  Methylsulfonat, Trifluoromethylsulfonat oder Toluolsulfonat und als  $OC(O)R^X$  Formiat, Acetat oder Propionat  
25 verwendet werden.

- Bevorzugt wird als metallorganischen Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems, eine Aluminiumverbindung  $AlR_mX_{3-m}$  verwendet, worin die Variablen die obige Bedeutung besitzen. Geeignete Verbindungen sind z.B. Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium oder Tributylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenide wie z.B. Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Dimethylaluminiumfluorid, Alkylaluminiumdihalogenide wie z.B. Methylaluminiumdichlorid oder Ethylaluminiumdichlorid, oder Gemische wie z.B. Methylaluminiumsesquichlorid. Auch die Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit  
30 Alkoholen können eingesetzt werden. Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind solche in denen X Chlor bedeutet. Unter diesen Aluminiumverbindungen sind vor allem diejenigen mit m gleich 2 bevorzugt. Bevorzugt werden Dialkylaluminiumhalogenide  $AlR_2X$  verwendet, worin X für Halogen und insbesondere Chlor steht und R insbesondere ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist. Ganz besonders bevorzugt werden Dimethylaluminiumchlorid oder Diethylalumi-  
40

niumchlorid verwendet.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit der metallorganischen Verbindung  $MR_mX_{3-m}$  eines Metalles der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die metallorganische Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dodekan, einem Benzol oder einem  $C_7$ - bis  $C_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, bevorzugt von 40 bis 100°C durchgeführt.

Die metallorganische Verbindung eines Metalles der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente wird üblicherweise, wenn eine solche Verbindung in der Rezeptur verwendet wird, in einem Bereich von 0,005 bis 100 mmol, bevorzugt von 0,05 bis 5 mmol und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1 mmol pro g anorganisches Metalloxid eingesetzt.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren ist dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte enthält:

- A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und
- B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1}_{2-n}$ ,  
 worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und n gleich 1 oder 2 ist,
- C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz der Formel  $R^Y_s-E-Y_{4-s}$ , worin  $R^Y$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alky, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeutet, E Kohlenstoff oder Silicium, Y Fluor, Chlor, Brom oder Jod und s gleich 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E Kohlenstoff ist und s gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E gleich Silicium ist und
- D) optionales Kontaktieren der aus Schritt C) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Donorverbindung.

Bevorzugt ist ein Verfahren das aus den Schritten A), B), C) und optional D) besteht. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren das aus den Schritten A), B), C) und D) besteht. Die bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen und Reaktionsschritte gelten auch in diesen bevorzugten Verfahren.

5

Die aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe wird zumeist ohne Zwischenisolierung mit einer oder mehreren, bevorzugt einer Donorverbindung umgesetzt.

10

Meist wird die aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe mit einem Lösungsmittel aufgeschlämmt und dazu die Donorverbindung gegeben. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Donorverbindung im Lösungsmittel zu lösen und anschliessend zur aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe zuzugeben. Bevorzugt ist die Donorverbindung im Lösungsmittel löslich.

15

Daran anschließend oder zwischen den Umsetzungen mit den verschiedenen Reagenzien kann das so erhaltene Katalysatorsystem, bzw. die Zwischenprodukte ein oder mehrere Male mit einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Dodekan, Cyclohexan, Benzol oder einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol gewaschen werden. Bevorzugt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe und insbesondere Pentan, n- oder iso-Hexan, n- oder iso-Heptan verwendet. Dies wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, bevorzugt von 0 bis 150°C und besonders bevorzugt von 20 bis 100°C für 1 min bis 20 h, bevorzugt für 10 min bis 10 h und besonders bevorzugt für 30 min bis 5 h durchgeführt. Der Katalysator wird dabei in dem Lösungsmittel aufgerührt und dann abfiltriert. Dieser Schritt kann auch ein- bis zweimal wiederholt werden. Anstatt mehreren aufeinanderfolgenden Waschschritten, kann der Katalysator auch durch eine Extraktion, z.B. in einer Soxhlett Apparatur gewaschen werden, wodurch eine kontinuierliche Waschung erzielt wird.

25

30

Anschließend an Schritt C) oder D), bzw. an die optionalen Umsetzungen oder den letzten Waschschrift erfolgt bevorzugt ein Trocknungsschritt, in dem restliches Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt wird. Das so erhaltene erfindungsgemässe Katalysatorsystem kann vollständig trocken sein oder eine gewisse Restfeuchte aufweisen. Allerdings sollen die flüchtigen Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Katalysatorsystem betragen.

35

Das so erhältliche erfindungsgemässe Katalysatorsystem, bzw. dessen bevorzugte Ausführungsformen weist vorteilhafterweise einen Titangehalt von 0,1 bis 30, bevorzugt von 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt von 0,7 bis 3 Gew.-% und einen Magnesiumgehalt von 0,1 bis 30, bevorzugt von 0,5 bis 20 und besonders bevorzugt von 0,8 bis 6 Gew.-% jeweils bezogen auf das Katalysatorsystem auf.

40

Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins; beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Das Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator wird bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C und unter Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere 5 bis 50 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren einsetzen, also beispielsweise in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren, in gerührten Gasphasenverfahren oder in Gasphasenwirbelschichtverfahren. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen betrieben werden.

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, bevorzugt. Geeignete Gasphasenwirbelschichtverfahren sind beispielsweise in der EP-A-004645, der EP-A-089691, der EP-A-120503 oder der EP-A-241947 im Detail beschrieben. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zwei-Phasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des weiteren kann ein Reaktor mit zwei oder mehr Polymerisationszonen eingesetzt werden. In bevorzugten Reaktoren sind zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft und das Polymer wird abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet, wobei die

beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im *Hostalen* Verfahren. Auch eine  
5 parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich.

Die erfindungsgemässen Zieglerkatalysatoren können auch mittels kombinatorischer Methoden dargestellt oder mit Hilfe dieser kombinatorischen Methoden auf ihre Polymerisationsaktivität getestet werden.

10

Die Molmasse der dabei gebildeten Polyalk-1-ene kann durch Zugabe von in den Polymerisationstechniken gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und über einen weiten Bereich eingestellt werden. Weiterhin können bei den Polymerisationen auch weitere übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Des weiteren kann über die Menge des  
15 zudosierten Ziegler-Katalysators der Produktausstoß variiert werden. Die ausgetragenen (Co)Polymerisate können danach in einen Desodorier- oder Desaktivierbehälter weitergefordert werden, worin sie einer üblichen und bekannten Stickstoff und/oder Wasserdampfbehandlung unterzogen werden können.

20 Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise  
25 iso-Butan, oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von 20 bis 115°C, der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar, insbesondere 5 bis 40 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %.

30 Nach dem erfindungsgemässen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und lineare oder verzweigte  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen oder 4-Methyl-1-penten auch nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclohexen, Cyclopenten oder Norbornen und polare  
35 Monomere wie Acrylsäureester, Acrylamide, Acrolein, Acrylnitril, Ester- oder Amidderivate der Methacrylsäure, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Es können auch Gemische aus verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen polymerisiert werden. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemässen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein  $\alpha$ -Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten,  
40 1-Octen und 1-Decen und insbesondere Ethen polymerisiert. Auch Gemische aus drei und mehr

Olefinen können copolymerisiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen oder Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-α-Monoolefinen, insbesondere Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>-α-Olefinen (co)polymerisiert werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Ethylen zusammen mit einem α-Olefin ausgewählt aus der Gruppe Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen copolymerisiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind für sich teilweise nicht oder nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind vor allem Verbindungen der Formel  $\text{AlR}^7_m\text{X}^3_{3-m}$ , worin die R<sup>7</sup> die gleiche Bedeutung wie weiter oben für R und X<sup>3</sup> die gleiche Bedeutung wie für X weiter oben definiert hat und m gleich 1, 2 oder 3 ist. Insbesondere sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen als Cokatalysator geeignet, bei denen eine oder zwei Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe ersetzt ist, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylaluminiumalkoxide wie Diethylaluminiummethoxid oder durch ein oder zwei Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt sind, insbesondere Dimethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid oder Diethylaluminiumchlorid. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 15 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Methyl-diethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trihexylaluminium oder Trioctylaluminium. Auch Cokatalysatoren vom Alumoxantyp können verwendet werden, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminium-Verbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Cokatalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

Die Menge der zu verwendenden Aluminiumverbindungen hängt von ihrer Wirksamkeit als Cokatalysator ab. Da viele der Cokatalysatoren gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge von der Verunreinigung der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen. Bevorzugt wird der Cokatalysator in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung, welche als Cokatalysator verwendet wird und Titan aus dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1 beträgt.

Die verschiedenen Aluminiumverbindungen können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder auch als Gemisch zweier oder mehrerer Komponenten als Cokatalysator verwendet werden. So kann man diese als Cokatalysatoren wirkenden Aluminiumverbindungen sowohl nacheinander als auch zusammen auf die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme einwirken lassen. Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Cokatalysatoren in Kontakt gebracht werden. Auch eine

Voraktivierung mit ein oder mehreren Cokatalysatoren vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Cokatalysatoren nach Kontaktierung des voraktivierten Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 bis 150°C, insbesondere von 20 bis 80°C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 1 bis 40 bar.

Um ein breites Produktspektrum zu erhalten, können die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme auch in Kombination mit mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator verwendet werden. Als Katalysatoren kommen hierbei besonders Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene (z.B. EP-A-129368), die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-0416815 oder EP-A-0420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chromamide (siehe z.B. 95JP-170947) verwendet werden. Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclus bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Geeignete Katalysatoren sind außerdem substituierte Monocyclopentadienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine Donorfunktion trägt. Weiterhin kann zusätzlich zu den Katalysatoren ein weiterer Cokatalysator zugegeben werden, durch dessen Zugabe die Katalysatoren erst in der Olefinpolymerisation Aktivität zeigen. Dies sind bevorzugt kationenbildende Verbindungen. Geeignete kationenbildende Verbindungen sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation, insbesondere N,N-Di-methylaniliniumtetrakis-(pentafluorphenyl)borate und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis-(pentafluorphenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)-borat. So können durch derartige Kombinationen mit weiteren Katalysatoren z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Bevorzugt wird hierbei das erfindungsgemäße Katalysatorsystem in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator und gewünschtenfalls ein oder mehreren Cokatalysatoren verwendet. Die zur Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator können auf dem gleichen anorganischen Metalloxid aufgezogen sein oder auf einem anderen Trägermaterial fixiert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem verwendet werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen mit Molmassen im Bereich von etwa 10000 bis 5000000, bevorzugt 20000 bis 1000000 darstellen, wobei Polymerisate mit Molmassen (Gewichtsmittel) zwischen 20 000 und 400 000 besonders bevorzugt wer-



den.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich besonders gut zur Herstellung von Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten mit  $\alpha$ -Olefinen. So können Homopolymere von  
5 Ethylen oder Copolymere von Ethylen mit  $C_3$ - bis  $C_{12}$ - $\alpha$ -Olefin mit bis zu 10 Gew.-% Comonomer im Copolymer hergestellt werden. Bevorzugte Copolymere enthalten von 0,3 bis 1,5 Mol.-% 1-Hexen oder 1-Buten, bezogen auf das Polymere und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Mol.-% 1-Hexen oder 1-Buten.

10 Die Schüttdichten der so erhältlichen Ethylenhomopolymerisaten und -copolymerisaten mit  $\alpha$ -Olefinen liegt im Bereich von 240 bis 590 g/l, bevorzugt von 245 bis 550 g/l.

Insbesondere können mit dem erfindungsgemässen Katalysatorsystem Ethylenhomopolymere mit Dichten von 0,95-0,96 g/cm<sup>3</sup> und Copolymere von Ethylen mit  $C_4$ - bis  $C_8$ - $\alpha$ -Olefin, insbesondere  
15 Ethylen-Hexen-Copolymere und Ethylen-Buten-Copolymere, mit einer Dichte von 0,92-0,94 g/cm<sup>3</sup>, einer Uneinheitlichkeit Mw/Mn von 3 bis 8, bevorzugt 4,5 bis 6 erhalten werden. Der Kalt-heptanextrahierbare Anteil der Ethylenhomopolymeren und -copolymeren liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Ethylenpolymer.

20 Das erfindungsgemässe Polymerisat kann mit anderen Olefinpolymeren, insbesondere Ethylen-homo- und copolymeren auch Mischungen bilden. Diese Mischungen können einerseits durch das oben beschriebene gleichzeitige polymerisieren mehrerer Katalysatoren hergestellt werden. Andererseits kann man diese Mischungen auch einfach durch nachträgliches Blenden der erfindungsgemäßen Polymere mit anderen Ethylenhomopolymerisaten bzw. -copolymerisaten erhalten.  
25

Die Polymerisate, Ethylencopolymere, Polymermischungen und Blends können außerdem noch an sich bekannte Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie Verarbeitungsstabilisatoren, Stabili-  
30 satoren gegen Licht- und Wärmeeinflüsse, übliche Additive wie Gleitmittel, Antioxidationsmittel, Antiblockmittel und Antistatika, sowie gegebenenfalls Farbstoffe. Art und Menge dieser Zusatzstoffe sind dem Fachmann geläufig.

Die erfindungsgemässen Polymere können auch nachträglich noch modifiziert werden durch  
35 Grafting, Vernetzung, Hydrierung, Funktionalisierung oder andere Funktionalisierungsreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen hergestellten Polymerisate und Copolymerisate von Olefinen, insbesondere  
40 die Ethylenhomopolymerisate und -copolymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fa-

sern und Formkörpern.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich hervorragend zur Darstellung von Ethylenhomo- und copolymeren. Sie zeichnen sich durch hohe Produktivitäten, auch bei hohen Polymerisationstemperaturen aus. Die Katalysatoren zeigen ein gutes Einbauverhalten von Comonomeren und gute Molmassenregelbarkeit durch Wasserstoff.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

- 10 Die in den Tabellen aufgeführten Parameter wurden nach folgenden Meßmethoden entwickelt:
- Dichte: nach ISO 1183
- MI: Schmelzflußindex (190°C/2,16) nach ISO 1133
- 15 Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte  $M_n$ ,  $M_w$  und  $M_w/M_n$  erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-Chromatographie (GPC) in Anlehnung an DIN 55672 unter folgenden Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.
- 20 Der Kaltheptanextrakt wurde durch Rühren von 10 g des Polymergriesses in 50 ml Heptan bei 23°C für 2 h bestimmte. Das Polymer wurde vom so erhaltenen Extrakt abfiltriert, mit 100 ml Heptan nachgewaschen. Die vereinigten Heptanphasen wurden vom Lösungsmittel befreit und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand wird gewogen und ist der Kaltheptanextrakt.
- 25 Der Staudinger Index  $(\eta)[\text{dl/g}]$  wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Dekalin).
- Bestimmung des Gehalts der Elemente Magnesium und Aluminium:
- 30 Der Gehalt der Elemente Magnesium und Aluminium wurde an den in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Proben mit einem induktiv gekoppelten Plasma-Atom-Emissions-(ICP-AES) Spektrometer der Fa. Spectro, Kleve, Deutschland, anhand der Spektrallinien bei 277,982 nm für Magnesium und bei 309,271 nm für Aluminium bestimmt. Der Gehalt an Titan wurde an den in einem Gemisch aus
- 35 25%iger Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid aufgeschlossenen anhand der Spektrallinie bei 470 nm bestimmt.

#### Beispiel 1

- In einer ersten Stufe wurden 25,6 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma
- 40 Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in 200 ml Heptan suspendiert, auf 80°C

erhitzt und unter Rühren mit einer Lösung von 3,39 ml Titan-tetrachlorid in 10 ml Heptan versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 2 h bei 100°C unter Rückfluss gesiedet, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Heptan gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in 100 ml Heptan resuspendiert und mit 35,84 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) versetzt. Diese Suspension wurde zwei Stunden bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Heptan gewaschen. Dieser Feststoff wurde in 100 ml Heptan resuspendiert, 5,12 ml Methylenchlorid zugegeben und anschliessend 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 31,1 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,5 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 10,75 Gew.% und einem Titangehalt von 3,1 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

#### Beispiel 2

In einer ersten Stufe wurden 51,8 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in 300 ml Ethylbenzol suspendiert, auf 80°C erhitzt und unter Rühren mit einer Lösung von 6,86 ml Titan-tetrachlorid in 10 ml Ethylbenzol versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 2 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert und mit 72,52 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) in 130 ml Ethylbenzol versetzt. Diese Suspension wurde eine Stunde bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert, 10,36 ml Chloroform gelöst in 20 ml Ethylbenzol zugegeben und anschliessend 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 102 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,2 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 11,75 Gew.% und einem Titangehalt von 3,0 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 100,3 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in 450 ml Ethylbenzol suspendiert, auf 80°C erhitzt und unter Rühren mit einer Lösung von 13,23 ml Titan-tetrachlorid in 30 ml Ethylbenzol versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 1,5 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert und mit 137,6 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) in 150 ml Ethylbenzol versetzt. Diese Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert, 27,63 ml Tetrachlorosilan gelöst in 30 ml Ethylbenzol zugegeben und anschliessend 1,5 h bei 80°C gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert,

mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 129,9 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,15 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 10,05 Gew.% und einem Titangehalt von 3,1 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

5

#### Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 45 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in 250 ml Ethylbenzol suspendiert, auf 80°C erhitzt und unter Rühren mit einer Lösung von 5,96 ml Titan-tetrachlorid in 30 ml Ethylbenzol versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 2 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert und mit 61,7 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) in 300 ml Ethylbenzol versetzt. Diese Suspension wurde 1 h bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in 200 ml Ethylbenzol resuspendiert, 1 h mit HCl(g) bei Atmosphärendruck begast und anschließend 1 h bei 80°C gerührt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 55,7 g des Katalysatorsystems erhalten.

10

#### Beispiele 5 bis 6

#### 20 Polymerisation

Die Polymerisationen wurden in einem 10l-Rührautoklaven durchgeführt. Unter Stickstoff wurden bei Raumtemperatur 1 g TEAL (Triethylaluminium) zusammen mit 4 l Isobutan und 1 l Buten in den Autoklaven gegeben. Dann wurden 4 bar H<sub>2</sub> und 16 bar Ethylen aufgespresst, die in Tabelle 1 angegebene Einwaage an Katalysator eingeschossen und für 1 h bei 70°C Reaktortemperatur polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Entspannen abgebrochen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind sowohl für das erfindungsgemäße Beispiel 5 als auch für das Vergleichsbeispiel 6 die Produktivität der eingesetzten Katalysatorsysteme aus den Beispielen 2 und 3 und die Dichte und der  $\eta$ -Wert der erhaltenen Ethylen-Buten-Copolymeren angegeben.

25

30

Bsp.	Katalysator aus Bsp.	Einwaage [mg]	Ausbeute [gPE]	Produktivität [gPE/gKat]	$\eta$ [dl/g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
5	2	130	450	3461	1,48	0,9252
35 6	3 (V)	283	180	636	2,04	0,9335

#### Beispiele 7 bis 10

#### Polymerisation

In einen 1,4l-Rührautoklaven, der mit einer Vorlage von 150g Polyethylen beschickt und mit Argon inertisiert worden war, wurden 200 mg Triisobutylaluminium (gelöst in Hexan) und 18 ml

40

Hexan gegeben. Dann wurden die in Tabelle 2 angegebene Einwaage an Katalysator eingeschossen, 9 bar N<sub>2</sub>, 1 bar H<sub>2</sub> und 10 bar Ethylen aufgepresst, die Reaktionsmischung auf 110°C temperiert und eine Stunde bei 110°C Reaktorinnentemperatur polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Entspannen abgebrochen.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind sowohl für die erfindungsgemäße Beispiele 7 und 8, als auch für die Vergleichsbeispiele 9 und 10 die Produktivität der eingesetzten Katalysatoren angegeben.

Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse				
Bsp.	Katalysator aus Bsp.	Einwaage [mg]	Ausbeute [gPE]	Produktivität [gPE/gKat]
7	1	73	63	863
8	2	78	104	1333
9	3 (V)	79	43	544
10	4 (V)	75	57	760

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:

5

A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und

10

B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1-2-n}$ ,

15

worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und n gleich 1 oder 2 ist,

20

C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz der Formel  $R^Y_s-E-Y_{4-s}$ , worin  $R^Y$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alky, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeutet, E Kohlenstoff oder Silicium, Y Fluor, Chlor, Brom oder Jod und s gleich 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E Kohlenstoff ist und s gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E gleich Silicium ist.

25

2. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt B) eine Magnesiumverbindung  $MgR^1_2$  verwendet wird.

30

3. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) als Halogenierungsreagenz Chloroform verwendet wird.

35

4. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) als anorganisches Metalloxid ein Silicagel eingesetzt wird.

40

5. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) als tetravalente Titanverbindung Titantetrachlorid eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch

gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:

- 5 A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und
- 10 B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1}_{2-n}$ ,  
 worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und n gleich 1 oder 2 ist,
- 15 C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz der Formel  $R^Y_s-E-Y_{4-s}$ , worin  $R^Y$  unabhängig voneinander Wasserstoff, ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeutet, E Kohlenstoff oder Silicium, Y Fluor, Chlor, Brom oder Jod und s gleich 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E Kohlenstoff ist und s gleich 1, 2 oder 3 bedeutet, wenn E gleich Silicium ist und
- 20 D) optionales Kontaktieren der aus Schritt C) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Donorverbindung.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt D) die Donorverbindung mindestens ein Stickstoffatom enthält.
- 30 8. Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, herstellbar durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.
9. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach Anspruch 7 und hinzupolymerisierte lineare  $C_2$ - $C_{10}$ -1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:200.
- 35 10. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 8 oder 9 und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator durchgeführt wird.

11. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumverbindung eine Trialkylaluminiumverbindung verwendet wird, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 15 C-Atome aufweisen.
- 5 12. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen nach den Ansprüchen 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen (co)polymerisiert werden.
- 10 13. Verwendung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 8 oder 9 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

15

20

25

30

35

40



Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

#### Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen, sowie Ethylencopolymere herstellbar mit diesem Katalysatorsystem.

10

15

20

25

30

35

40